

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/056457 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 61/02, 69/02**

Stefan [DE/DE]; Auf dem Pfannstiel 11, 35452 Heuchelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE2003/004161**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **TRANSMIT GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIETRANSFER MBH**; Kerkrader Strasse 3, 35394 Giessen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Dezember 2003 (17.12.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, SC, SG, SY, TN, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
102 60 036.8 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **TRANSMIT GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIETRANSFER MBH** [DE/DE]; Kerkrader Strasse 3, 35394 Giessen (DE). **PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG** [DE/DE]; Biegenstrasse 10, 35032 Marburg (DE).

Veröffentlicht:

— *ohne internationale Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: **METHOD FOR SEPARATING POLYMER SYSTEMS AND PORE-FREE POLYMER FILMS USED IN SAID METHOD**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR TRENNUNG VON POLYMERSYSTEMEN UND DARIN VERWENDETE PORENFREIE POLYMERFILME**

**WO 2004/056457 A2**

(57) Abstract: The invention relates to a novel method for separating polymer systems in terms of their molecular weight, chemical structure, chain architecture and colloidal additives. Separations of this type are currently achieved by means of selective precipitation from a solution, fractionated crystallisation, likewise from a solution and using gel-chromatography. The invention relates to a separation of polymer systems by means of permeation through partially crystalline, cross-linked, amorphous polymer films with a thickness in the nanometer range. It is necessary to restrict the thicknesses to the nanometer range to achieve a high polymer throughput. A particular characteristic of said method is its selectivity vis-à-vis colloidal additives with a non-chain like structure.

(57) Zusammenfassung: Der Gegenstand der Erfindung ist ein neuartiges Verfahren zur Auf trennung von Polymersystemen hinsichtlich Molekulargewicht, chemischer Struktur, Kettenarchitektur und kolloidalen Additiven. Solche Auf trennungen geschehen gegenwärtig über ein selektives Fällen aus Lösung, über eine fraktionierte Kristallisation ebenfalls aus Lösung und mittels gelchromatographischen Methoden. Die Erfindung betrifft eine Trennung von Polymersystemen mittels einer Permeation durch Polymerfilme - teilkristallin, vernetzt, amorph - mit Dicken im Nanometerbereich. Die Einschränkung auf Dicken im Nanometerbereich ist erforderlich für einen hohen Polymerdurchsatz. Von besonderer Bedeutung ist die Selektivität gegenüber kolloidalen Zusätzen mit nicht kettenförmiger Struktur.

## Patentanmeldung

## Verfahren zur Trennung von Polymersystemen und darin verwendete porenfreie Polymerfilme

5

Polymere und die aus ihnen hergestellten Produkte haben eine sehr große industrielle Bedeutung. Sie ist begründet u.a. in Eigenschaften wie beispielsweise langer Haltbarkeit, Unempfindlichkeit gegenüber vielen Chemikalien, Elastizität oder 10 Härte, Transparenz, elektrischem Widerstand, besonderen optischen Eigenschaften und häufig in ihrer geringen thermischen Leitfähigkeit. Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind synthetische Polykondensate, Polyadditionsverbindungen oder Polymerivate, aber auch langkettige Verbindungen 15 aus der Natur. Die Kettenarchitektur (linear, verzweigt, blockartige Anordnung unterschiedlicher Bausteine) und die Stereochemie (ataktisch, syndiotaktisch, isotaktisch) des entstehenden Polymers sowie das Molekulargewicht (Kettenlänge) lassen sich zwar durch entsprechende Wahl der Prozessparameter steuern; wie bei allen Synthesen in der organischen 20 Chemie sind jedoch die Bildung von Nebenprodukten, die Bildung von Ketten unterschiedlicher Länge sowie von Ketten mit unerwünschter Stereochemie nicht zu verhindern. Dies hat in vielen Fällen negative Auswirkungen auf Eigenschaften und 25 Anwendungen. Notwendig ist daher in vielen Fällen eine Auf trennung des Reaktionsgemisches.

Der Stand der Technik kennt zahlreiche Methoden zur Auftrennung von Makromolekülen aus ihren Gemischen mit niedrig- oder 30 hochmolekularen Stoffen. Hierzu gehören die selektive Fällung aus einer Lösung, die fraktionierte Kristallisation ebenfalls aus Lösung sowie gelchromatographische Methoden. Bei einem

Bereich von Verfahren beruht die Trennwirkung auf einem Größenausschluss (J. Porath, P. Flodin, *Nature* 183, 1657 (1959); J.C. Moore, *J. Polym. Sci.*, A2, 835 (1954); W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*, Wiley, N.Y. (1979); J.V. Dankins, in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. I, p. 231, G. Allen, J. Bevington eds, Pergamon Press, Oxford (1989).

10 Bei der Gelfiltrationschromatographie (GFC) oder der Gelpermeationschromatographie (GPC) wird eine die Polymere enthaltende Lösung durch eine Säule geschickt, die mit Gelpartikeln befüllt ist, welche Poren unterschiedlicher Größe enthalten. Die Trennung erfolgt über die Zugänglichkeit der Poren der

15 Gele als Funktion der Teilchengröße und damit auch des Molekulargewichtes. Die entscheidende Größe ist das hydrodynamische Volumen  $V_h$ . Ist dies für unterschiedliche Polymere bzw. unterschiedliche Teilchen (z.B. Polystyrol und Polymethylmethacrylat oder auch Knäuel bzw. kompakte Kugeln) gleich, so

20 erfolgt keine Trennung. Die genannten Methoden dienen vorrangig der Charakterisierung gemäß Größe bzw. hydrodynamischem Volumen. Eine Stoffauftrennung ist auf sehr geringe Mengen beschränkt, die typischerweise unterhalb des Grammbereichs liegen. Die gelchromatographische Trennung ist stark im

25 Mengendurchsatz limitiert. Die DE 3831970 A1 und DE 3934068 A1 beschreiben Partikel zur Gelpermeationschromatographie. Diese Partikel erlauben die Trennung polymerer Stoffe auf Grund ihrer Größe bzw. ihres hydrodynamischen Volumens, wobei der Mengendurchsatz auf den Grammbereich limitiert ist.

30 Eine weitere Art der Trennmethoden ist dadurch charakterisiert, dass senkrecht zu einem Lösungsstrom, der die zu trennenden Stoffe enthält, ein Feld angelegt wird, das elektrisch, thermisch oder auch ein Flussfeld sein kann (J.C.

Giddings, K.A. Graff, K.D. Caldwell, M.N. Myers in *Advances in Chromatography*, p. 203; C.D. Craver ed., Dekker N.Y. 1983; J.J. Gunderson, J.C. Giddings, in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. I, p. 279, G. Allen, J. Bevington eds, Pergamon Press, Oxford (1989)). Diese Felder bewirken eine räumliche Aufspaltung unterschiedlicher Stoffe je nach Ankopplung an das Feld, diese schlägt sich in einer Zuordnung zu verschiedenen Schichten von laminaren Strömen nieder. Bezuglich der GFC und GPC haben diese Methoden den Vorteil, dass sie nicht nur hinsichtlich des hydrodynamischen Volumens diskriminieren, sondern z.B. auch bezüglich elektrischer Parameter, verursacht durch eine spezifische chemische Struktur. Zu den Nachteilen des Verfahrens zählen die Beschränkung auf niedrige Konzentrationen, um ein Überladen zu verhindern, die Einschränkung in der effektiv trennbaren Menge, und in der Tatsache, dass sehr breite Verteilungen an den jeweiligen Ausläufern nicht aufgelöst werden. Die Mengenbegrenzung trifft nicht in dieser Schärfe auf eine Fraktionierung über unterschiedliche Löslichkeiten in vorgegebenen Lösungsmitteln zu (R. Koningsveld, L.A. Kleinjens, H. Geerissen, P. Schützeichel, B.A. Wolf, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. I, p. 293; G. Allen, J. Bevington eds, Pergamon Press, Oxford (1989); B.A. Wolf, *Adv. Polym. Sci.* 10, 109 (1972)). Weitere Methoden wie die Dünnschichtchromatographie spielen für eine Charakterisierung der Molekulargewichtsverteilung eine geringe und hinsichtlich einer quantitativen Trennung keinerlei Rolle (H. Inagaki, *Adv. Polym. Sci.* 24, 189 (1977)).

Mit Hilfe gelchromatographischer und elektrophoretischer Methoden können bislang Biopolymere wie DNA- und RNA-Fragmente bis zu Massen von 20-40 kB (Agarosegel) bzw. 1000 kB (Pulsgelelektrophorese) getrennt werden (J. Sambrook, E.F. Fritsch, T. Maniatis: *Molecular cloning: A Laboratory Manual*, 2nd Edition (1989)).

Trennungen von Biopolymeren wie beispielsweise Nukleinsäuren mit Hilfe von sphärischen, magnetischen Silicapartikeln mit einstellbarer Teilchengröße und einstellbarem Magnetgehalt

5 wird in der DE 10035953 A1 beschrieben. Die DE 69026090 T2 beschreibt die Fraktionierung durch Kapillarelektrophorese in Gegenmigration, und die DE 69221969 T2 beschreibt Polymerlösungen für die Kapillarelektrophorese, mit deren Hilfe

10 biologische Moleküle mit Molekulmassen bis zu einigen kDa getrennt werden können. Beide Methoden dienen der Trennung von Proteinen und Nukleinsäuren. Die Trennung von Proteinen mit magnetischen Silicagelpartikeln ist auf den Milligrammbereich, die Kapillarelektrophorese auf den Pikogrammbereich beschränkt.

15 Die DE 3851616 T2 beschreibt makroporöse Polymermembranen mit Dicken im Millimeterbereich, die eine globuläre (kugelförmige) Mikrostruktur mit dazwischen liegenden kommunizierenden freien Räumen besitzen. Die Membranen dienen bei diesem Verfahren als Adsorptionsmittel für die Komponenten des zu

20 trennenden Gemisches. Anschließend werden diese Komponenten mit Hilfe geeigneter Elutionsmittel sukzessive herausgelöst. Mit Hilfe dieser Polymermembranen können synthetische Polymere und Biopolymere im Grammbereich getrennt werden.

25 Bis heute gestaltet es sich jedoch sehr schwierig, Gemische makromolekularer und besonders polymerer Systeme in Mengen oberhalb des Grammbereiches zu trennen. So beschreibt die DE 4214527 C2 ein Verfahren zur Aufbereitung von Verpackungsmaterialien, die ein oder mehrere Polymere enthalten, indem die

30 Polymeranteile in organischen Lösungsmitteln gelöst und anschließend thermisch zu Produkten mit Monomercharakter aufbereitet werden. Dieses Verfahren erlaubt zwar den Einsatz von Polymergemischen im Kilogrammbereich und liefert sorten-

rein getrennte Produkte, doch der Polymercharakter geht während des Reinigungsprozesses verloren.

Bei der Trennung von nicht polymeren Stoffgemischen und der 5 Aufreinigung von Substanzen im Gaszustand und im flüssigen Zustand mit Hilfe von Polymeren und Polymersystemen macht man sich häufig Adsorptions- und Permeationseigenschaften der Polymere zu nutze: Einerseits sind viele Polymersysteme in der Lage, Stoffe zu adsorbieren, die anschließend selektiv 10 wieder gelöst werden können, andererseits sind viele Polymere für andere, gasförmige Substanzen permeabel, können also von diesen durchdrungen werden.

Die DE 69505583 T2 beschreibt Polymermembranen, mit deren 15 Hilfe organische von wässrigen Lösungsmitteln separiert werden können. Dabei ist ein großer Mengendurchsatz des zu trennenden Gemisches möglich; es können jedoch nur organische Moleküle mit Molekulmassen bis zu etwa 200 g/mol getrennt werden. Ähnliches gilt für die Abtrennung saurer Gase aus 20 gasförmigen Mischungen, die in DE 19600954 C2 beschrieben ist, und für die in DE 19836418 A1 beschriebene Membran zur Trennung von Stoffgemischen: Beide erlauben einen hohen Stoffdurchsatz, sind jedoch nur für Moleküle mit Molekulmas- 25 sen bis maximal etwa 1000 g/mol permeabel.

Sehr ausführlich untersucht wurde das Permeationsverhalten von kleinen Molekülen durch Polymerfilme, und zwar sowohl für den Fall von Gasen als auch von Flüssigkeiten (J. Crank, G.S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic Press, N.Y., 1968; J. Comyn Ed., Polymer Permeability, Elsevier Appl. Sci. London, 30 1986; H.B. Hopfenberg, V. Stannett in "The Physics of Glassy Polymers", R.N. Haward Ed. Applied Science Publ. London, 1973, p. 504; T.V. Naylor in "Comprehensive Polymer Science", S.G. Allen Ed., Pergamon Press, N.Y., 1989; F. Bueche, "Physi-

cal Properties of Polymers", Interscience Publ. N.Y. (1962); H.G. Elias, "Makromoleküle", Hüthig und Wepf, Basel (1975)).

Keines der vorgenannten Verfahren erlaubt jedoch die Trennung  
5 von Makromolekülen mit hoher Selektivität und hohem Massen-  
durchsatz.

Überraschend und im Gegensatz zum bisherigen Stand der Tech-  
nik wurde festgestellt, dass lange Kettenmoleküle nicht nur  
10 durch Polymerfilme diffundieren können, so dass eine Trennung  
von Makromolekülen durch Polymerfilme möglich ist. Die Trenn-  
wirkung der Polymerfilme beruht dabei auf der Permeation der  
zu trennenden Substanzen und damit der Reptation in Kombina-  
tion mit der Löslichkeit der Permeanden im Polymerfilm.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren  
bereitzustellen, das erstmalig die Trennung von Makromolekü-  
len aus ihren Gemischen mit niedrig- und hochmolekularen  
20 Stoffen mit hoher Selektivität und / oder hohem Massendurch-  
satz erlaubt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren  
nach Anspruch 1 unter Verwendung mindestens eines porenfreien  
Polymerfilms, wobei die Temperatur dieses mindestens einen  
25 porenfreien Polymerfilms größer oder gleich der Glastempera-  
tur  $T_g$  dieses mindestens einen porenfreien Polymerfilms ist  
und wobei unter porenfrei solche Filme verstanden werden,  
deren Poren den Film nicht von einer zur anderen Seite voll-  
ständig durchdringen. Die gemäß obiger Definition als „poren-  
30 frei“ definierten Polymerfilme können auch als geschlossene  
Polymerfilme betrachtet werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein geeignetes  
Trennmedium für die Trennung von Makromolekülen aus ihren

Gemischen mit niedrig- und hochmolekularen Stoffen bereit zu stellen, wobei dieses Trennmedium die Trennung von Makromolekülen aus ihren Gemischen mit niedrig- und hochmolekularen Stoffen mit hoher Selektivität und / oder hohem Massendurchsatz erlaubt. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Trennmedien enthaltend mindestens einen porenfreien Polymerfilm gemäß Anspruch 26, wobei unter porenfrei solche Filme verstanden werden, deren Poren den Film nicht von einer zur anderen Seite vollständig durchdringen.

10

Überraschend und im Widerspruch zum Literaturstand wurde gefunden, dass es mittels der Permeation von Polymersystemen durch einen porenfreien Polymerfilm möglich ist, Polymersysteme effektiv und in großer Menge aufzutrennen.

15 Diese Polymerfilme erlauben es Makromolekülen, von einer Seite des Films um die Kettenmoleküle im Film herum auf die andere Seite des Films zu permeieren. Bei diesem Permeationsprozess diffundieren Makromoleküle um die langen Kettenmoleküle herum, aus denen der Polymerfilm besteht. Dieser  
20 Permeationsprozess wird auch als Reptation bezeichnet, wobei man unter Reptation die kurvilineare Bewegung entlang einer Kette um die Hindernisse herum versteht. Dabei tritt ein Separationsprozess hinsichtlich Molekulargewicht, Kettenarchitektur und Teilchengestalt auf. Die porenfreien Polymer-  
25 filme eignen sich daher zur Trennung von Makromolekülen aus ihren Gemischen mit niedrig- und hochmolekularen Stoffen. Voraussetzung für eine Permeation bzw. Reptation ist eine hinreichende Beweglichkeit der Moleküle, aus denen der Polymerfilm besteht oder die der Polymerfilm enthält. Dem Fach-  
30 mann ist bekannt, dass alle Polymere - auch kristalline und teilkristalline - amorphe Bereiche enthalten. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wurde im Rahmen der Forschung, welche zur vorliegenden Erfindung führte, gefunden, dass die amorphen Bereiche von porenfreien

Polymerfilmen ab dem Erreichen der Glastemperatur  $T_g$  hinreichend beweglich sind, um Makromolekülen die Permeation durch diesen Film zu gestatten.

Im Rahmen der Forschung, welche zur vorliegenden Erfindung 5 führte, wurde gefunden, dass vor der Permeation keine Quellung des Polymerfilms mit einem flüssigen Medium nötig ist, wenn die Glastemperatur  $T_g$  des als Trennmittel eingesetzten porenfreien Polymerfilms unter der Temperatur liegt, bei der die Auftrennung von Makromolekülen durchgeführt wird (Trenn-10 temperatur). Des weiteren wurde bei der mit der vorliegenden Erfindung verbundenen Forschung gefunden, dass oberhalb der Trenntemperatur liegende Glastemperaturen  $T_g$  amorpher Bereiche durch Quellung mit einem flüssigen Medium auf  $T_g$ -Werte unterhalb der Trenntemperatur abgesenkt werden können, um auf 15 diese Weise die Permeation von Makromolekülen durch den Polymerfilm zu ermöglichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Auftrennung von Makromolekülen aus ihren Gemischen mit niedrig- und hochmolekularen 20 Stoffen trennt diese Systeme über eine Filmpermeation (FP) hinsichtlich Molekulargewicht und/oder chemischer Struktur der Kettenmoleküle und/oder dem chemischen Aufbau der Kettenmoleküle bei Mischungen und/oder dem Verzweigungsgrad und/oder der Kettenarchitektur, und/oder es ist zur Trennung 25 von flexiblen knäuelförmigen von steifkettigen stäbchenförmigen Makromolekülen und/oder zur Trennung von linearen und zyklischen Makromolekülen und/oder zur Abtrennung von chemischen Verunreinigungen in den Kunststoffen (Monomere, Oligomere, Nebenprodukte der Synthese) und/oder zur Abtrennung von 30 Katalysatoren, kolloidalen Zusätzen und sonstigen Additiven geeignet, wobei in kurzen Zeiträumen ein hoher Massendurchsatz des zu trennenden Gemisches erreicht wird.

Es können große Mengen an Makromolekülen aus ihren Gemischen mit niedrig- und hochmolekularen Stoffen getrennt werden. Die für das erfindungsgemäße Auftrennverfahren einsetzbaren Polymerfilme werden nach dem Fachmann bekannten Verfahren 5 mittels Gasphasenabscheidung (CVD), Plasmapolymerisation, Spincoating, Sublimation, Takeln, Sprühen oder Extrusion hergestellt.

Die als Trennmedium eingesetzten Filme sind kristallin, 10 teilkristallin oder amorph, chemisch vernetzt oder unvernetzt, können Copolymere oder Blockcopolymere oder Polymerlegierungen sein, sie können aus mehreren Filmen oder mehreren Polymeren unterschiedlicher chemischer Struktur bestehen, die als Multischichtfilme oder Tandemsysteme vorliegen, einen 15 chemischen Gradienten aufweisen, bei dem sich die chemische Zusammensetzung durch den Film hindurch systematisch ändert, aus reaktiven Polymeren bestehen, die zu chemischen Reaktionen wie beispielweise Vernetzung und / oder Bindung von spezifischen Gruppen fähig sind, eine spezielle Oberflächen- 20 topologie aufweisen (raue und/oder porige Oberfläche, wobei die Poren den Film nicht von einer zur anderen Seite vollständig durchdringen), Feststoffzuschläge enthalten (Ruß, Glimmer, Kreide, usw.), auf oder zwischen poröse Substrate geschichtet sein (anorganische oder organische poröse Membranen oder Gewebe) und / oder in Form von Hohlfasern vorliegen. 25 Werden als Trennmedium Filme verwendet, die aus Hohlfasern bestehen, erfolgt die Permeation des zu trennenden Gemisches durch die Wände der Hohlfasern. Multischichtfilme als Trennmedium sind Filme, die aus mindestens zwei Schichten identischer oder unterschiedlicher Polymere bestehen, wobei zwischen je zwei Schichten kein Abstand besteht. Tandemanordnungen sind Systeme, bei denen mehrere Permeationsanordnungen 30 beabstandet in Reihe und / oder parallel angeordnet sind, wobei sich zwischen den als Trennmedien eingesetzten, in

Reihe und / oder parallel angeordneten Polymerfilmen flüssige Medien befinden.

Geeignete Polymerfilme bestehen aus und / oder enthalten  
5 Polymere wie Poly-(p-xylylene), Polyvinylidenhalogenide, Polyester, Polyether, Polyolefine, Polycarbonate, Polyurethane, natürliche Polymere, Polycarbonsäuren, Polysulfonsäuren, sulfatierte Polysaccharide, Polylactide, Polyglycoside, Polyamide, Polyvinylalkohole, Poly- $\alpha$ -Methylstyrole, Poly-  
10 methacrylate, Polyacrylnitrile, Poly-(p-xylyle), Polyacrylamide, Polyimide, Polyphenylene, Polysilane, Polysiloxane, Polybenzimidazole, Polybenzthiazolene, Polyoxazole, Polysulfide, Polyesteramide, Polyarylenvinylene, Polyetherketone, Polyurethane, Polysulfone, Ormocerene, Polyacrylate, Silico-  
15 ne, vollaromatische Copolyester, Poly-N-vinylpyrrolidone, Polyhydroxyethylmethacrylate, Polymethylmethacrylate, Polyethylenterephthalate, Polymethacrylnitrile, Polyvinylacetate, Neopren, Buna N, Polybutadien, Polytetrafluorethylen, modifizierte oder nicht modifizierte Cellulosen,  $\alpha$ -Olefine, Vinyl-  
20 sulfonsäuren, Maleinsäuren, Alginate oder Collagene.

Die Monomere, welche den Polymeren zu Grunde liegen, können je eine oder mehrere funktionelle Gruppen tragen, wobei es sich jeweils um einen einzigen oder verschiedene Typen von  
25 Substituenten handeln kann. Es handelt sich um folgende funktionelle Gruppen:

H, lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkinyl, Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenylalkinyl, Phenylcycloalkyl, Phenylcyclo-  
30 alkenyl, Phenylcycloalkinyl, Cycloalkyl-alkyl, Cycloalkyl-alkenyl, Cycloalkyl-alkinyl, heterocyclische Verbindung, Heterocyclo-Alkyl, Heterocyclo-Alkenyl, Heterocyclo-Alkinyl, lineares oder verzweigtes Alkylsulfonat, Alkenylsulfonat, Alkinylsulfonat, lineares oder verzweigtes Alkylbenzolsulfo-

nat, Alkenylbenzolsulfonat, Alkinylbenzolsulfonat, Aminosulfonyl-alkyl, Aminosulfonyl-alkenyl, Aminosulfonyl-alkinyl, Aminosulfonyl-cycloalkyl, Aminosulfonyl-cycloalkenyl, Aminosulfonyl-cycloalkinyl, lineares oder verzweigtes Alkylsulfonamid, Alkenyl-sulfonamid, Alkinyl-sulfonamid, Cycloalkyl-sulfonamid, Cycloalkenyl-sulfonamid, Cycloalkinyl-sulfonamid, Phenyl-sulfonamid, Heterocyclo-sulfonsäure, Heterocyclo-sulfonamid, Heterocyclo-alkyl-sulfonsäure, Heterocyclo-alkyl-sulfonamid, Heterocyclo-alkenyl-sulfonsäure, amid- oder esterartig gebundene lineare und/oder verzweigt-kettige aliphatische Sulfon-, Carbon- und/oder Phosphonsäure, Styrolsulfonsäure, Anetolsulfonsäure, Styrolphosphonsäure, Heterocyclo-alkenyl-sulfonamid, Heterocyclo-alkinyl-sulfonsäure, Heterocyclo-alkinyl-sulfonamid, Arylsulfonsäure, Aryl-sulfonamid, Aryl-alkyl-sulfonsäure, Aryl-alkyl-sulfonamid, Aryl-alkenyl-sulfonsäure, Aryl-alkenyl-sulfonamid, Aryl-alkinyl-sulfonsäure, Aryl-alkinyl-sulfonamid, Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Heteroalkyl-, Heteroaryl-carbonsäuren, deren zugehörige Ester, zugehörige Carbonsäureamide, Aminosäuren, orthologe Phosphonsäurederivate aller genannten Sulfonsäuren, Hydroxy-alkyl-, Hydroxy-alkenyl-, Hydroxy-alkinyl-, Hydroxy-cycloalkyl-, Hydroxy-alkyl-cycloalkyl-, Hydroxy-cycloalkyl-alkyl-, Hydroxy-phenyl-, Hydroxy-alkyl-phenyl-, Hydroxy-phenyl-alkyl-Gruppen sowie die orthologen Amino- und Thioverbindungen, Polyethoxy-alkyl, Polyethoxy-alkenyl, Polyethoxy-alkinyl, Polyethoxy-cycloalkyl, Polyethoxy-cycloalkenyl, Polyethoxy-cycloalkinyl, Polyethoxy-aryl, Polyethoxy-alkyl-aryl, Polyethoxy-heterocycloalkyl, Polyethoxy-heterocycloaryl, Alkenal, Alkenal, Alkinal, Cycloalkenal, Benzylcarbaldehyd, Heteroaryl-carbaldehyd, Benzyl-alkyl-carbaldehyd, Heteroaryl-carbaldehyd, aliphatisches Heteroalkyl-alkenal, Hetero-alkenyl-alkenal, Hetero-alkinyl-alkenal, Alkanon, Alkenon, Alkinon, Cycloalkyl-alkanon, Dicycloalkanon, Arylalkanon,

Heteroaryl-alkanon, Imine, Halogene und halogenierte Derivate aller aufgeführten Gruppen, Nitrile, Isonitrile, Sulfonsäureester, Phosphonsäureester, Nitroverbindungen, Hydroxylamine, Allylverbindungen, Adenosin-3',5'-monophosphat, Adenosin-5 3',5'-diphosphat, Adenosin-3',5'-triphosphat, Guanosin-3',5'-monophosphat, Guanosin-3',5'-diphophat, Guanosin-3',5'-triphosphat, Dextransulfatcellulose, kationenaustauschende Gruppen, anionenaustauschende Gruppen. Bevorzugt steht dabei

- Alkyl für eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen
- 10 - Alkenyl und Alkinyl für eine ein- oder mehrfach ungesättigte Gruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen
- die heterocyclischen Gruppen für einen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, worin bis zu 5 Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sein können, 15 die ausgewählt sind aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor
- Aryl für einen aromatischen Rest mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen
- Heteroaryl für einen entsprechenden aromatischen Rest, in dem bis zu 5 Kohlenstoffatome durch Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, 20 Phosphor ersetzt sein können.

Die Polymerfilme werden anschließend - z.B. gegebenenfalls 25 mit Dichtungen versehen - typischerweise in eine Zweikammer- oder Mehrkammer-Anordnung eingebaut. Die Kammern werden auf der einen Seite mit einem Lösungsmittel (Analysenkammer), auf der anderen Seite mit einer die Permeanden enthaltenden Lösung desselben oder eines anderen Lösungsmittels befüllt 30 (Probenkammer) oder, wenn es sich um flüssige Permeanden handelt, ohne zusätzliches Lösungsmittel in die Probenkammer gebracht. Im Falle der Verwendung von Tandemsystemen werden mehrere Permeationsanordnungen parallel und / oder in Reihe angeordnet, wobei sich zwischen den als Trennmedien eingeset-

zen, in Reihe und / oder parallel angeordneten Polymerfilmen flüssige Medien in Form von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen befinden.

Das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch kann aus protischen, aprotischen, wässrigen, aliphatischen, aromatischen, heteroaliphatischen, heteroaromatischen, alicyclischen und/oder heteroalicyclischen Flüssigkeiten bestehen.

Es erfolgt die Permeation der Komponenten des Permeandengemisches, wobei die Permeationsgeschwindigkeit von den jeweiligen physikochemischen Eigenschaften jeder Komponente abhängt und somit eine Trennung des Gemisches erlaubt. In der anfänglich von Polymerkomponenten freien Analysenkammer können die reinen Einzelkomponenten des Gemisches nach ihrer zeitlichen Ankunft selektiert entnommen werden.

Das Trennverfahren kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren in Kombination mit Lichtstreuung, Viskosimetrie, UV-VIS-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Lösungsmittelfällung oder bei kontrolliert eingestelltem Druck kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiel 1: Für die Polymerpermeation geeignete Filme

Vergleichsbeispiel 1: Poly-(p-xylylen)-Filme (PPX)

5 PPX-Filme wurden über das dem Fachmann bekannte CVD-Verfahren (chemical vapor deposition, Gasphasenabscheidung) in gewünschten Dicken im Bereich zwischen 500 nm und 5  $\mu$ m hergestellt. Das Verfahren stellt die Herstellung von porenfreien Filmen sicher.

10

Vergleichsbeispiel 2: Polyvinylidenfluoridfilme (PVDF)

PVDF-Filme wurden aus Lösung bei erhöhten Temperaturen (im Bereich zwischen 40 und 80 °C) nach dem dem Fachmann bekannten Spincoating-Verfahren hergestellt. Es wurden Filme mit 15 Dicken zwischen 500 nm und 3,6  $\mu$ m hergestellt.

Vergleichsbeispiel 3: Polyethylenfilme (PE)

Es wurden technische PE-Filme mit Dicken im Bereich von 100  $\mu$ m eingesetzt.

20

Ausführungsbeispiel 2: Permeationsanordnung

Vergleichsbeispiel 4: Anordnung für Versuche im Labormaßstab

25 Die Filme wurden - mit Dichtungen versehen - in eine Zweikammer-Anordnung eingebaut, wobei die Filmfläche im Bereich von wenigen  $\text{cm}^2$  lag (s. Fig 1). Die Kammern wurden auf der Analyseseite mit einem Lösungsmittel, auf Probenseite mit einer das jeweilige Permeandengemisch enthaltenden Lösung befüllt.

30 Das Probenvolumen betrug etwa 40 ml, und die Polymerkonzentration lag im Bereich von 1-10%.

**Ausführungsbeispiel 3: Permeationen****Vergleichsbeispiel 5: Permeation von Chloroform durch einen PPX-Film**

5 Verwendet wurde ein PPX-Film mit einer Dicke von 3,6 µm und einem Durchmesser von 2 cm. In die Analysenkammer der Permeationsapparatur wurden ca. 40 ml deuteriertes, in die Probenkammer dasselbe Volumen nicht deuterierten Chloroforms eingefüllt. Als Standardreferenz wurde eine definierte Menge  
10 Methanol verwendet. Die Permeation von nicht deuteriertem Chloroform in die Analysenkammer wurde über  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bestimmt. Erkennbar war eine durch Quellung des PPX-Films bedingte Anfangsphase, gefolgt von einer Permeationsphase (s. Fig. 2).

15

**Vergleichsbeispiel 6: Permeation von Aceton durch einen PPX-Film**

Verwendet wurde ein PPX-Film mit einer Dicke von 3,6 µm und einem Durchmesser von 2 cm. In die Analysenkammer der Permeationsapparatur wurden ca. 40 ml deuteriertes, in die Probenkammer dasselbe Volumen nicht deuteriertes Aceton eingefüllt. Als Standardreferenz wurde eine definierte Menge Methanol verwendet. Die Permeation von nicht deuteriertem Aceton in die Analysenkammer wurde über  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bestimmt. Es konnte in einem Zeitraum bis 36 Stunden nach Beginn der Messreihe kein Anstieg der Acetonkonzentration in der Kammer mit deuteriertem Aceton festgestellt werden. Eine Permeation fand nicht statt, die Messreihe wurde abgebrochen. Das Ergebnis steht im Einklang mit der Theorie, da Aceton PPX nicht quellen sollte.

Vergleichsbeispiel 7: Permeation von Polyethylenoxid durch einen PPX-Film

Verwendet wurde ein PPX-Film mit einer Dicke von 3,6 µm und einem Durchmesser von 2 cm. Die Probenkammer wurde mit einer 5 Lösung von Polyethylenoxid (Hydroxy-Endgruppen, Molekulargewicht 200 g/mol = PEO 200) in deuteriertem Chloroform gefüllt und die Analysenkammer mit dem gleichen Lösungsmittelvolumen reinen deuterierten Chloroforms. Durch Probennahme aus der Analysenkammer und anschließende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurde 10 die Permeation von PEO 200 bestimmt. Es war deutlich zu erkennen, dass PEO 200 erst nach ca. 160 Stunden in der Analysenkammer detektiert werden kann. Nach ca. 400 Stunden waren ca. 0,5 g PEO 200 durch die PPX-Membran permeiert (s. Fig. 3).

15

Vergleichsbeispiel 8: Permeation von Polyethylenoxid durch einen PPX-Film

Verwendet wurde ein PPX-Film mit einer Dicke von 2,4 µm und einem Durchmesser von 2 cm. Die Probenkammer wurde mit einer 20 Lösung von Polyethylenoxid (Hydroxy-Endgruppen, Molekulargewicht 200 g/mol = PEO 200) in deuteriertem Chloroform gefüllt und die Analysenkammer mit dem gleichen Lösungsmittelvolumen reinen deuterierten Chloroforms. Durch Probennahme aus der Analysenkammer und anschließende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurde 25 die Permeation von PEO 200 bestimmt. Es war deutlich zu erkennen, dass PEO 200 bereits nach wenigen Minuten in der Analysenkammer detektiert werden kann. Nach ca. 400 Stunden waren ca. 2,5 g PEO 200 durch die PPX-Membran permeiert (s. Fig. 4).

30

Vergleichsbeispiel 9: Permeation von Polyethylenoxid durch einen PPX-Film

Verwendet wurde ein PPX-Film mit einer Dicke von 1,3 µm und einem Durchmesser von 2 cm. Die Probenkammer wurde mit einer

Lösung von Polyethylenoxid (Hydroxy-Endgruppen, Molekulargewicht 200 g/mol = PEO 200) in deuteriertem Chloroform gefüllt und die Analysenkammer mit dem gleichem Lösungsmittelvolumen reinen deuterierten Chloroforms. Durch Probennahme aus der 5 Analysenkammer und anschließende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurde die Permeation von PEO 200 bestimmt. Es war deutlich zu erkennen, dass PEO 200 bereits nach wenigen Minuten in der Analysenkammer detektiert werden kann. Nach ca. 400 Stunden waren ca. 2,9 g PEO 200 durch die PPX-Membran permeiert (s. 10 Fig. 5).

Vergleichsbeispiel 10: Permeation eines Polystyrolgemisches durch einen PPX-Film

Es wurde ein PPX-Film mit einer Dicke von 1,3  $\mu\text{m}$  und einem 15 Durchmesser von 2 cm verwendet. Die Probenkammer wurde mit einer Mischung Polystyrol (Molekulargewicht 3.600 g/mol = PS36) und Polystyrol (Molekulargewicht 1.500.000 g/mol = PS 1.5), gelöst in Chloroform, gefüllt. Die entnommenen Proben wurden mittels Gelpermeationschromatographie untersucht. 20 Gelpermeationschromatographien der Ausgangsmischung (s. Fig. 6) und des nach 24 h entnommenen Permeats (s. Fig. 7) zeigten, dass die Polymeren mittels GPC deutlich getrennt werden konnten. Die nach 24 h entnommene Probe zeigte deutlich, dass nur das PS 36 durch die PPX-Membran permeiert war, dagegen 25 das höher molekulare PS 1.5 die Analysenkammer nicht erreicht hatte.

Vergleichsbeispiel 11: Permeation von Dekan durch einen LDPE-Film

30 Verwendet wurde ein 100  $\mu\text{m}$  dicker Film aus Niederdruck-Polyethylen (LDPE) mit einem Durchmesser von 2 cm. Es wurden 85 g  $\text{CDCl}_3$  und 2,99 g Dekan ( $\text{C}_{10}$ ) in die Probenkammer gebracht. Die Analysenkammer wurde mit 80 g reinem  $\text{CDCl}_3$  gefüllt. Nach ca. 350 Stunden waren ca. 1.0 g Dekan permeiert

(s. Fig. 8). Nachgewiesen wurde das in die Analysenkammer permeierte Dekan mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Vergleichsbeispiel 12: Permeation von Squalan durch einen

5 LDPE-Film

Verwendet wurde ein 100  $\mu\text{m}$  dicker Film aus LDPE mit einem Durchmesser von 2 cm. Es wurden 2,97 g Squalan ( $\text{C}_{30}$ ) in 80 g Chloroform gelöst und in die Probenkammer gebracht. Das in die Analysenkammer permeierte Squalan wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Innerhalb von ca. 350 Stunden permeierten ca. 0,04 g Squalan durch die LDPE-Membran (s. Fig. 9).

### Figurenbeschreibung

#### Figur 1:

1. Probenkammer mit gelöstem Permeandengemisch
- 5 2. Polymerfilm bzw. Polymermembran
3. Analysenkammer mit (reinem) Lösungsmittel bzw. (reinem) Lösungsmittelgemisch
4. Durchtritt des / der Permeanden durch den Polymerfilm bzw. die Polymermembran
- 10 5. Durchtritt des Lösungsmittels / des Lösungsmittelgemisches durch den Polymerfilm bzw. die Polymermembran

#### Figur 2: Permeation von Chloroform durch einen PPX-Film

15 Permeation von Chloroform durch einen 3,6 µm dicken PPX-Film mit einem Durchmesser von 2 cm. In der Probenkammer wurden ca. 40 ml nicht deuteriertes Chloroform, in der Analysenkammer ca. 40 ml deuteriertes Chloroform vorgelegt. Der Konzentrationsverlauf der Permeation des nicht deuterierten Chloroforms wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Messung bestimmt. Als Standardreferenz diente eine definierte Menge Methanol.

x-Achse: Zeit in min

y-Achse: Anteil des nicht deuterierten Chloroforms in der Analysenkammer, die anfangs nur deuteriertes Chloroform enthielt (V/V)

25

#### Figur 3: Permeation von PEO 200 durch einen 3,6 µm dicken PPX-Film

30 Permeation von PEO 200 durch einen 3,6 µm dicken PPX-Film mit 2 cm Durchmesser. Die Probenkammer wurde mit einer Lösung von ca. 40 ml Polyethylenoxid in deuteriertem Chloroform gefüllt, die Analysenkammer mit ca. 40 ml deuteriertem Chloroform. Die

Permeation von PEO 200 in die Analysenkammer wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bestimmt.

x-Achse: Zeit in Stunden

y-Achse: Menge des durch die PPX-Membran permeierten PEO 200  
5 in Gramm

Figur 4: Permeation von PEO 200 durch einen 2,4  $\mu\text{m}$  dicken PPX-Film

10 Permeation von PEO 200 durch einen 2,4  $\mu\text{m}$  dicken PPX-Film mit einem Durchmesser von 2 cm. Die Probenkammer wurde mit einer Lösung von ca. 40 ml Polyethylenoxid in deuteriertem Chloroform gefüllt, die Analysenkammer mit ca. 40 ml deuteriertem Chloroform. Die Permeation von PEO 200 in die Analysenkammer  
15 wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bestimmt.

x-Achse: Zeit in Stunden

y-Achse: Menge des durch die PPX-Membran permeierten PEO 200  
in Gramm

20 Figur 5: Permeation von PEO 200 durch einen 1,3  $\mu\text{m}$  dicken PPX-Film

Permeation von PEO 200 durch einen 1,3  $\mu\text{m}$  dicken PPX-Film mit einem Durchmesser von 2 cm. Die Probenkammer wurde mit einer Lösung von ca. 40 ml Polyethylenoxid in deuteriertem Chloroform gefüllt, die Analysenkammer mit ca. 40 ml deuteriertem Chloroform. Die Permeation von PEO 200 in die Analysenkammer  
25 wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bestimmt.

x-Achse: Zeit in Stunden

y-Achse: Menge des durch die PPX-Membran permeierten PEO 200  
30 in Gramm

Figur 6: Gelpermeationschromatographie eines Gemisches von PS 36 und PS 1.5 in Chloroform

Gelpermeationchromatogramm eines Gemisches von PS 36 und PS 1.5. (Ausgangskonzentration: 0,05 g/l, maximale Elationszeit = 110 min) Die Abbildung zeigt die Trennung der beiden Komponenten des Polymerengemisches.

x-Achse: Elutionszeit (min)

y-Achse: Detektorsignal (mV)

10

Figur 7: Selektive Permeation von PS 36 durch einen PPX-Film, bestimmt über GPC-Messungen

Permeation eines Gemisches von PS 36 und PS 1.5 durch einen 1,3  $\mu$ m dicken PPX-Film mit 2 cm Durchmesser. Die Probenkammer wurde mit ca. 40 ml eines Gemisches der beiden Polymere in deuteriertem Chloroform gefüllt, die Analysenkammer mit ca. 40 ml deuteriertem Chloroform. Die aus der Analysenkammer entnommenen Proben wurden nach 24 h mittels GPC untersucht.

Zu diesem Zeitpunkt wurde im Permeat ausschließlich PS 36 gefunden.

x-Achse: Elutionszeit

y-Achse: Detektorsignal (mV)

25 Figur 8: Permeation von Dekan durch einen LDPE-Film

Permeation von Dekan durch einen 100  $\mu$ m dicken LDPE-Film mit 2 cm Durchmesser. 85 g Chloroform und 2.99 g Dekan wurden in die Probenkammer gebracht. Die Analysenkammer wurde mit 80 g reinem Chloroform gefüllt. In die Analysenkammer permeiertes Dekan wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bestimmt.

x-Achse: Zeit in Stunden

y-Achse: Menge des insgesamt permeierten Dekans in g

Figur 9: Permeation von Squalan durch einen LDPE-Film

Permeation von Squalan durch einen 100  $\mu\text{m}$  dicken LDPE-Film mit 2 cm Durchmesser. 2.97 g Squalan in 80 g Chloroform wurden in die Probenkammer gebracht und die Analysenkammer 5 mit 80 g reinem Chloroform gefüllt. Das in die Analysenkammer permeierte Squalan wurde über  $^1\text{H-NMR}$ -Messung bestimmt.

x-Achse: Zeit in Stunden

y-Achse: Menge des insgesamt permeierten Squalans in g

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Trennung von Makromolekülen aus ihren Gemischen niedrig- und hochmolekularer Stoffe, dadurch gekennzeichnet, dass
  - mindestens ein porenfreier Polymerfilm unter Ausnutzung der Filmpermeation als Trennmedium verwendet wird
  - unter porenfrei solche Filme zu verstehen sind, deren Poren den Film nicht von einer zu anderen Seite vollständig durchdringen
  - die Temperatur des verwendeten mindestens einen porenfreien Polymerfilms während der Trennung so groß wie oder größer als die Glastemperatur der amorphen Bereiche dieses mindestens einen Polymerfilms ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle, dass die Temperatur des als Trennmedium verwendeten mindestens einen porenfreien Polymerfilms niedriger als die Glastemperatur der amorphen Bereiche dieses mindestens einen porenfreien Polymerfilms ist, diese Glastemperatur vor Beginn der Trennung durch Quellung mit einem Lösungsmittel auf einen Wert kleiner oder gleich der Temperatur des als Trennmedium verwendeten mindestens einen porenfreien Polymerfilms abgesenkt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel mindestens eine Flüssigkeit aus der Gruppe protische, aprotische, wässrige, aliphatische, aromatische, heteroaliphatische, heteroaromatische, alicyclische und / oder heteroalicyclische Flüssigkeiten enthält.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Trennung verwendete mindestens eine Polymerfilm aus einem oder mehreren der

folgenden Polymere besteht und / oder eines oder mehrere der folgenden Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polyxylylene, Polyvinylidenhalogenide, Polyester, Polyether, Polyolefine, Polycarbonate, Polyurethane, natürliche Polymere, Polycarbonsäuren, Polysulfonsäuren, sulfatierte Polysaccharide, Polylactide, Polyglycoside, Polyamide, Polyvinylalkohole, Poly- $\alpha$ -Methylstyrole, Polymethacrylate, Polyacrylnitrile, Poly-(p-xylyle), Polyacrylamide, Polyimide, Polyphenylene, Polysilane, Polysiloxane, Polybenzimidazole, Polybenzthiazole, Polyoxazolene, Polysulfinide, Polyesteramide, Polyarylenvinylene, Polyetherketone, Polyurethane, Polysulfone, Ormocerene, Polyacrylate, Silicone, vollaromatische Copolyester, Poly-N-vinylpyrrolidone, Polyhydroxyethylmethacrylate, Polymethylmethacrylate, Polyethylente-rephthalate, Polymethacrylnitrile, Polyvinylacetate, Neopren, Buna N, Polybutadien, Polytetrafluorethylen, modifizierten oder nicht modifizierten Cellulosen,  $\alpha$ -Olefine, Vinylsulfonsäuren, Maleinsäuren, Alginaten oder Collagene enthält.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere, welche dem mindestens einen Polymerfilm zu Grunde liegen, je eine oder mehrere funktionelle Gruppen tragen können, wobei es sich jeweils um einen einzigen oder verschiedene Typen der Substituenten H, lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl, Alkiny, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkinyl, Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenylalkinyl, Phenylcycloalkyl, Phenylcycloalkenyl, Phenylcycloalkinyl, Cycloalkyl-alkyl, Cycloalkyl-alkenyl, Cycloalkyl-alkinyl, heterocyclische Verbindung, Heterocyclo-Alkyl, Heterocyclo-Alkenyl, Heterocyclo-Alkiny, lineares oder verzweigtes Alkylsulfonat, Alkenylsulfonat, Alkinylsulfonat, lineares oder verzweigtes Alkylbenzolsulfonat,

Alkenylbenzolsulfonat, Alkinylbenzolsulfonat, Aminosulfonyl-alkyl, Aminosulfonyl-alkenyl, Aminosulfonyl-alkinyl, Aminosulfonyl-cycloalkyl, Aminosulfonyl-cycloalkenyl, Aminosulfonyl-cycloalkinyl, lineares oder verzweigtes Alkyl-sulfonamid, Alkenyl-sulfonamid, Alkinyl-sulfonamid, Cycloalkyl-sulfonamid, Cycloalkenyl-sulfonamid, Cycloalkinyl-sulfonamid, Phenyl-sulfonamid, Heterocyclo-sulfonsäure, Heterocyclo-sulfonamid, Heterocyclo-alkyl-sulfonsäure, Heterocyclo-alkyl-sulfonamid, Heterocyclo-alkenyl-sulfonsäure, amid- oder esterartig gebundene lineare und/oder verzweigtkettige aliphatische Sulfon-, Carbon- und/oder Phosphonsäure, Styrolsulfonsäure, Anetolsulfonsäure, Styrolphosphonsäure, Heterocyclo-alkenyl-sulfonamid, Heterocyclo-alkinyl-sulfonsäure, Heterocyclo-alkinyl-sulfonamid, Aryl-sulfonsäure, Aryl-sulfonamid, Aryl-alkyl-sulfonsäure, Aryl-alkyl-sulfonamid, Aryl-alkenyl-sulfonsäure, Aryl-alkenyl-sulfonamid, Aryl-alkinyl-sulfonsäure, Aryl-alkinyl-sulfonamid, Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Heteroalkyl-, Heteroaryl-carbonsäuren, deren zugehörige Ester, zugehörige Carbonsäureamide, Aminosäuren, orthologe Phosphonsäurederivate aller genannten Sulfonsäuren, Hydroxy-alkyl-, Hydroxy-alkenyl-, Hydroxy-alkinyl-, Hydroxy-cycloalkyl-, Hydroxy-alkyl-cycloalkyl-, Hydroxy-cycloalkyl-alkyl-, Hydroxy-phenyl-, Hydroxy-alkyl-phenyl-, Hydroxy-phenyl-alkyl-Gruppen sowie die orthologen Amino- und Thioverbindungen, Polyethoxy-alkyl, Polyethoxy-alkenyl, Polyethoxy-alkinyl, Polyethoxy-cycloalkyl, Polyethoxy-cycloalkenyl, Polyethoxy-cycloalkinyl, Polyethoxy-aryl, Polyethoxy-alkyl-aryl, Polyethoxy-heterocycloalkyl, Polyethoxy-heterocycloaryl, Alkenal, Alkenal, Alkinal, Cycloalkenal, Benzylcarbaldehyd, Heteroaryl-carbaldehyd, Benzyl-alkyl-carbaldehyd, Heteroaryl-carbaldehyd, aliphati-

sches Heteroalkyl-alkenal, Hetero-alkenyl-alkenal, Hetero-alkinyl-alkenal, Alkanon, Alkenon, Alkinon, Cycloalkyl-alkanon, Dicycloalkanon, Arylalkanon, Heteroaryl-alkanon, Imine, Halogene und halogenierte Derivate aller aufgeführten Gruppen, Nitrile, Isonitrile, Sulfonsäureester, Phosphonsäureester, Nitroverbindungen, Hydroxylamine, Allylverbindungen, Adenosin-3',5'-monophosphat, Adenosin-3',5'-diphosphat, Adenosin-3',5'-triphosphat, Guanosin-3',5'-monophosphat, Guanosin-3',5'-diphophat, Guanosin-3',5'-triphosphat, Dextransulfatcellulose, kationenaustauschende Gruppen, anionenaustauschende Gruppen handeln kann, wobei Alkyl bevorzugt für eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl und Alkinyt bevorzugt für ein- oder mehrfach ungesättigte Gruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bevorzugt für eine Gruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, die heterocyclischen Gruppen bevorzugt für einen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, worin bis zu 5 Kohlenstoffatome durch Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor ersetzt sein können, Aryl bevorzugt für einen aromatischen Rest mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, Heteroaryl für einen entsprechenden aromatischen Rest, in dem bis zu 5 Kohlenstoffatome durch Heteroatome, die aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor ausgewählt sein können, steht.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass makromolekulare Bestandteile mit einem Molekulargewicht zwischen 50 g/mol und 500.000 g/mol, bevorzugt zwischen 1.000 g/mol und 50.000 g/mol, die Permeationsschicht passieren.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Trennung mindestens ein Poly-

merfilm mit einer Dicke kleiner oder gleich 100 Mikrometer eingesetzt wird, bevorzugt einer Dicke kleiner oder gleich 50 Mikrometer, besonders bevorzugt einer Dicke kleiner oder gleich 1 Mikrometer, ganz besonders bevorzugt einer Dicke kleiner oder gleich 100 Nanometer.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung mindestens ein teilkristalliner Polymerfilm verwendet wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung chemisch vernetzte Polymerfilme verwendet werden.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung mindestens ein Polymerfilm verwendet wird, der aus Blockcopolymeren, Ppropfcopolymeren oder Blends besteht.

20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung Multischichtfilme verwendet werden, wobei unter Multischichtfilmen solche Polymerfilme zu verstehen sind, die aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher oder identischer Polymere bestehen.

25. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Multischichtfilm verwendet wird, bei dem der erste Polymerfilm mit den weiteren Polymerfilmen unmittelbar beschichtet ist.

30. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung mindestens ein Polymerfilm verwendet wird, der aus mehreren Polymeren unterschiedlicher chemischer Struktur besteht.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung mindestens ein Polymerfilm verwendet wird, der einen chemischen Gradienten aufweist.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung mindestens ein Polymerfilm verwendet wird, der aus reaktiven Polymeren besteht.
- 5 16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung mindestens ein Polymerfilm verwendet wird, der eine raue und/oder porige Oberflächentopologie aufweist.
- 10 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung mindestens ein Polymerfilm verwendet wird, der Feststoffzuschläge enthält.
- 15 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass für die Permeation mindestens ein Polymerfilm verwendet wird, der auf oder zwischen porösen Substrate geschichtet ist.
- 20 19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass für die Trennung mindestens ein Polymerfilm verwendet wird, der andere Geometrien aufweist, bevorzugt ein Polymerfilm, der aus Hohlfasern besteht.
- 25 20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmesser der Wanddicken der Hohlfasern kleiner oder gleich 5 Mikrometer betragen, bevorzugt kleiner oder gleich 500 Nanometer, ganz besonders bevorzugt kleiner oder gleich 50 Nanometer.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die zu trennenden Polymersysteme in einem einzigen Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch gelöst vorliegen.
- 30 22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die zu trennende, mindestens ein Makromolekül enthaltende Lösung, einen Anteil dieses

mindestens einen Makromoleküs zwischen 0,1 und 50 Gewichtsprozent besitzt.

23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung in Kombination mit Lichtstreuung und/oder Viskosität und/oder UV-VIS-Spektroskopie und/oder Gelpermeations-Chromatographie und / oder Lösungsmittelfällung betrieben wird.

5 24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck kontrolliert eingestellt wird.

10 25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass Tandemanordnungen verwendet werden, wobei unter Tandemanordnungen solche Systeme zu verstehen sind, bei denen mehrere Permeationsanordnungen, d.h. Anordnungen mit jeweils mindestens einem porenfreien Polymerfilm, parallel und / oder in Reihe angeordnet sind und bei denen sich zwischen diesen Permeationsanordnungen ein flüssiges Medium befindet.

15 26. Verwendung von Trennmedien enthaltend mindestens einen porenfreien Polymerfilm zur Trennung eines oder mehrerer Makromoleküle aus ihren Gemischen mit niedrig- oder hochmolekularen Stoffen hinsichtlich ihrer Molekulargewichte, ihres chemischen Aufbaus und / oder ihres Verzweigungsgrades.

20 27. Verwendung von Trennmedien enthaltend mindestens einen porenfreien Polymerfilm gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass Makromoleküle mit einem Molekulargewicht zwischen 50 g/mol und 500.000 g/mol getrennt werden.

25 28. Verwendung von Trennmedien enthaltend mindestens einen porenfreien Polymerfilm gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass Makromoleküle mit einem Molekulargewicht von über 500.000 g/mol gereinigt werden.

29. Verwendung von Trennmedien enthaltend mindestens einen  
porenfreien Polymerfilm gemäß einem der Ansprüche 26  
bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrerer  
Makromoleküle von Nebenprodukten der Synthese der Mak-  
5 romoleküle und / oder von Katalysatoren und / oder von  
kolloidalen Zusätzen getrennt werden.

## Anhängende Zeichnungen

Fig. 1:

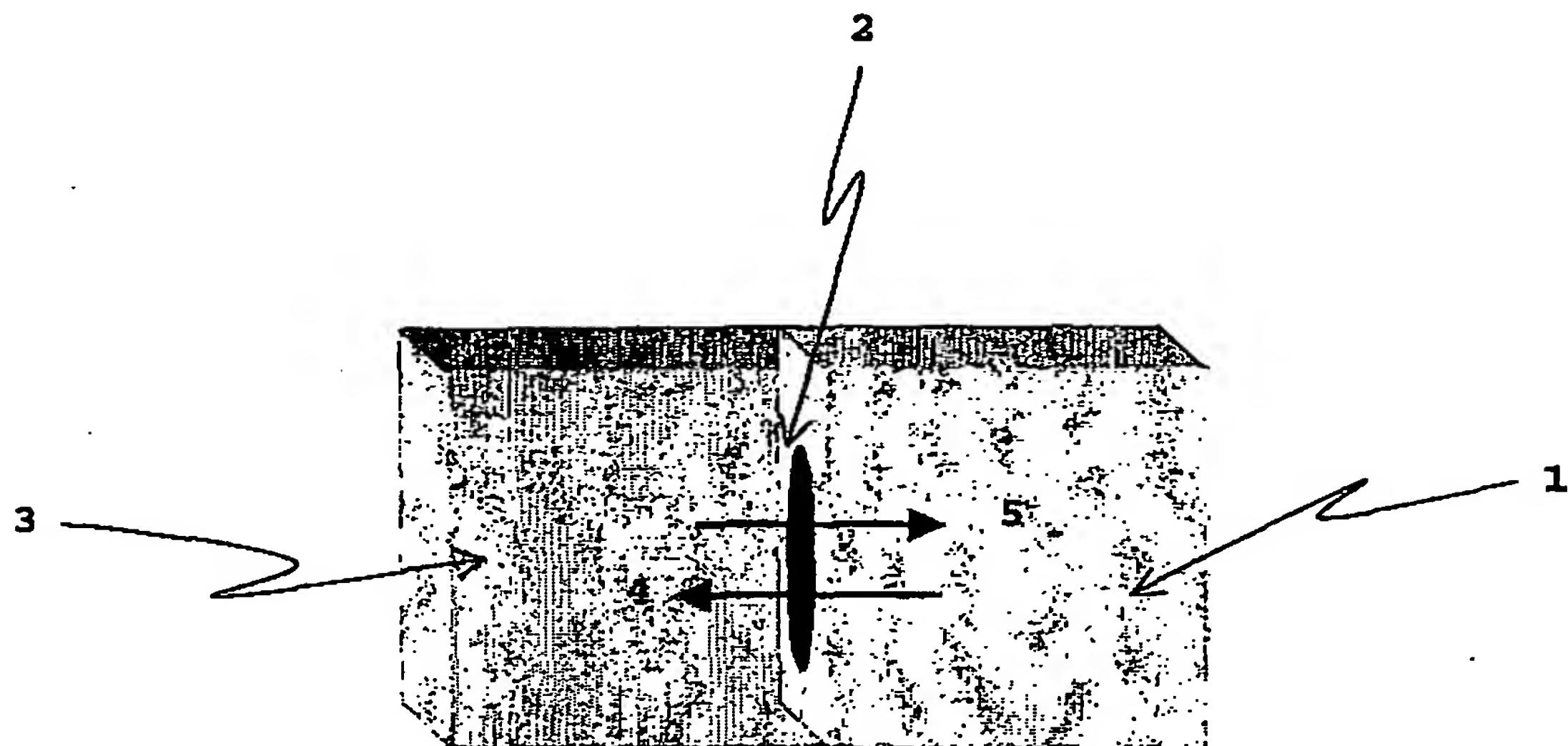


Fig. 2:

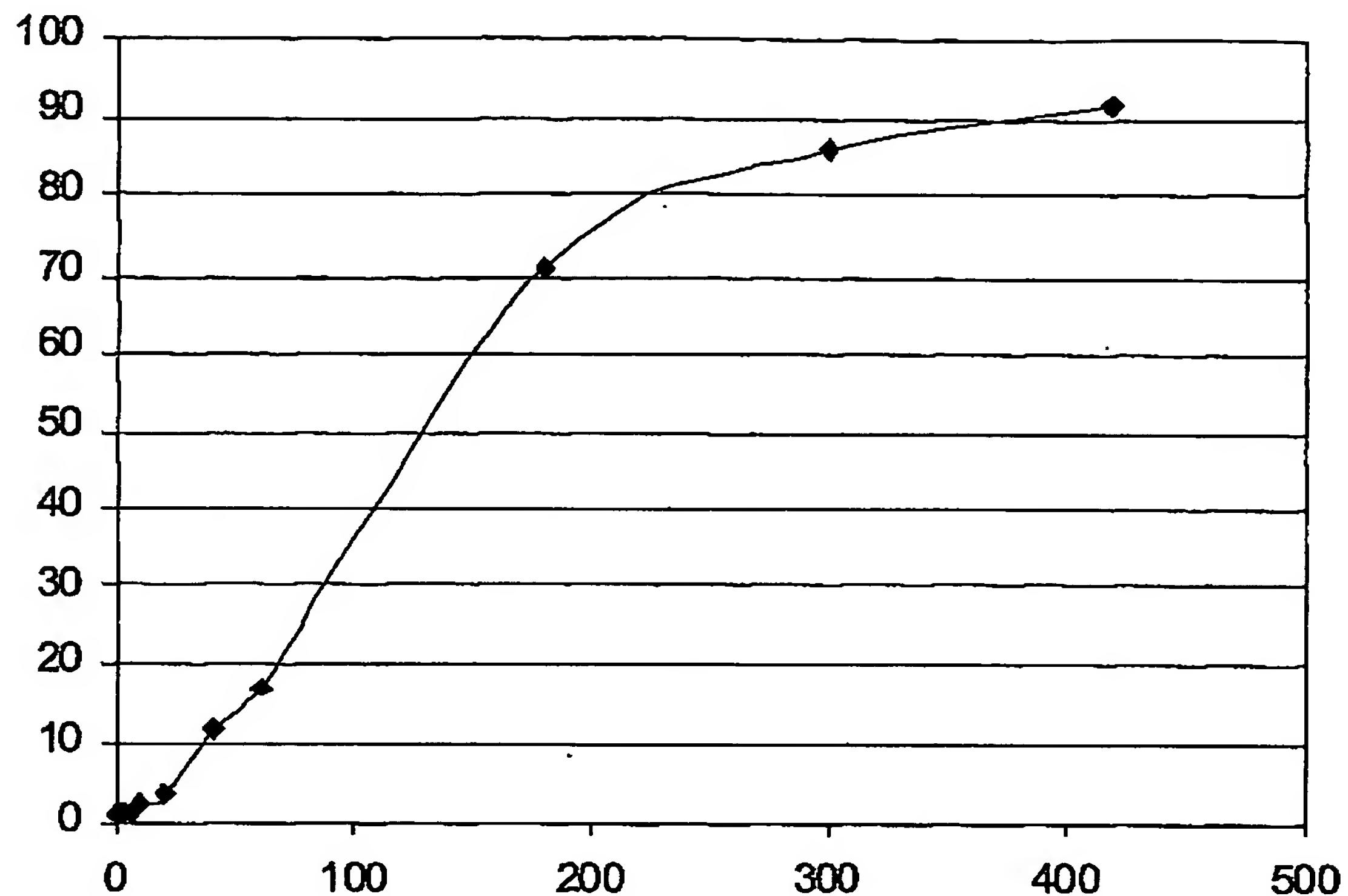


Fig. 3:

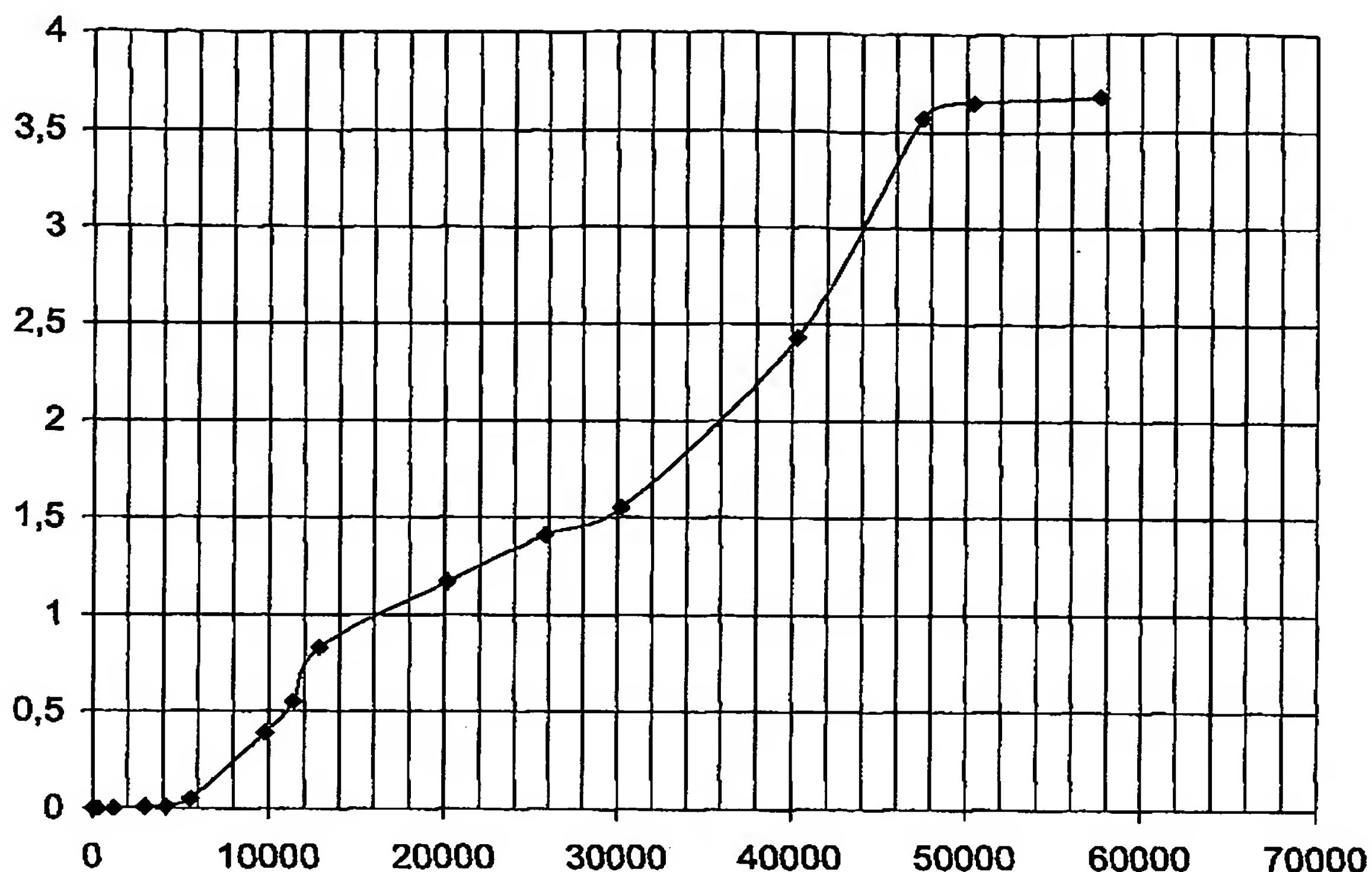


Fig. 4:

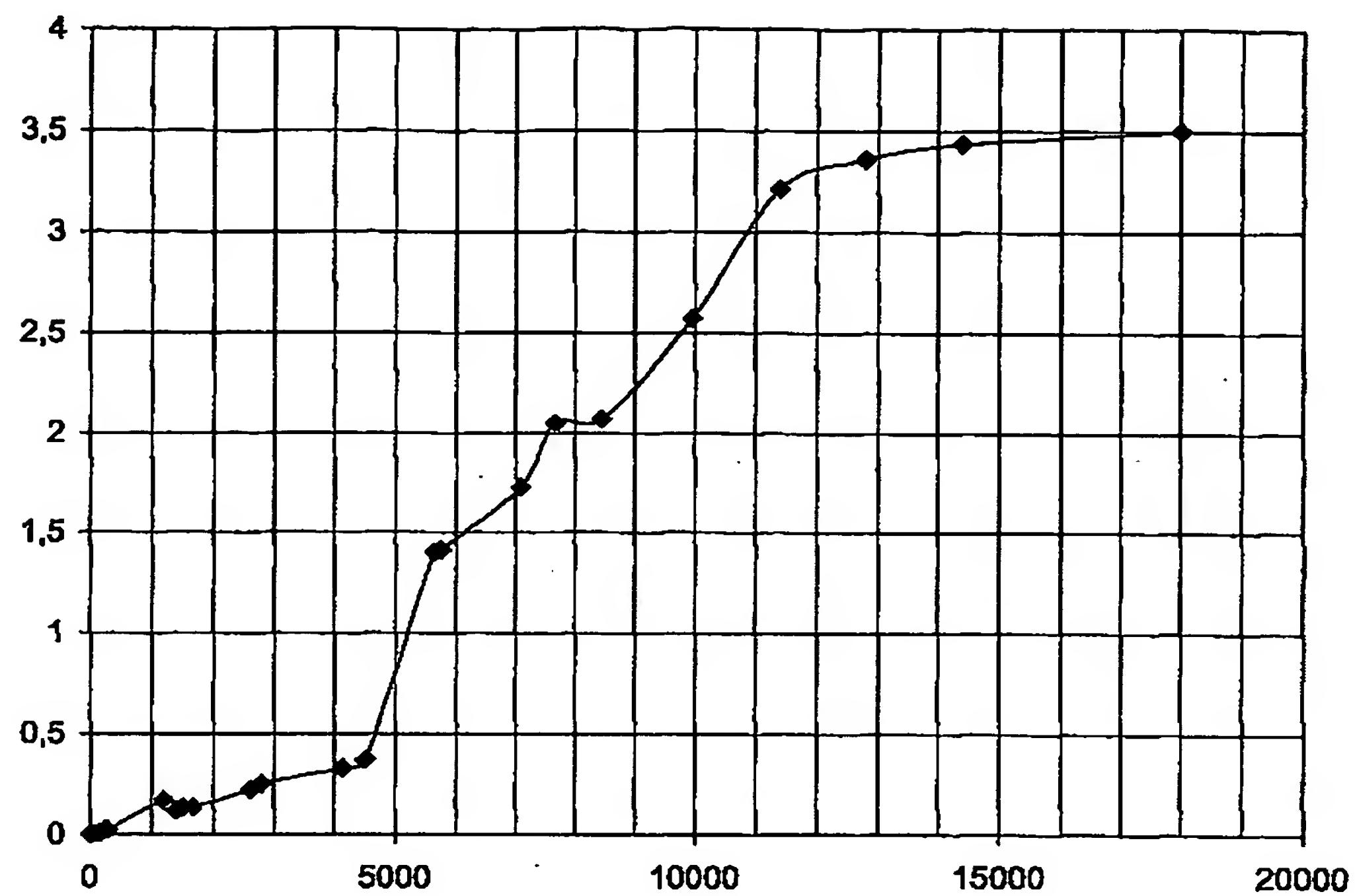


Fig. 5:

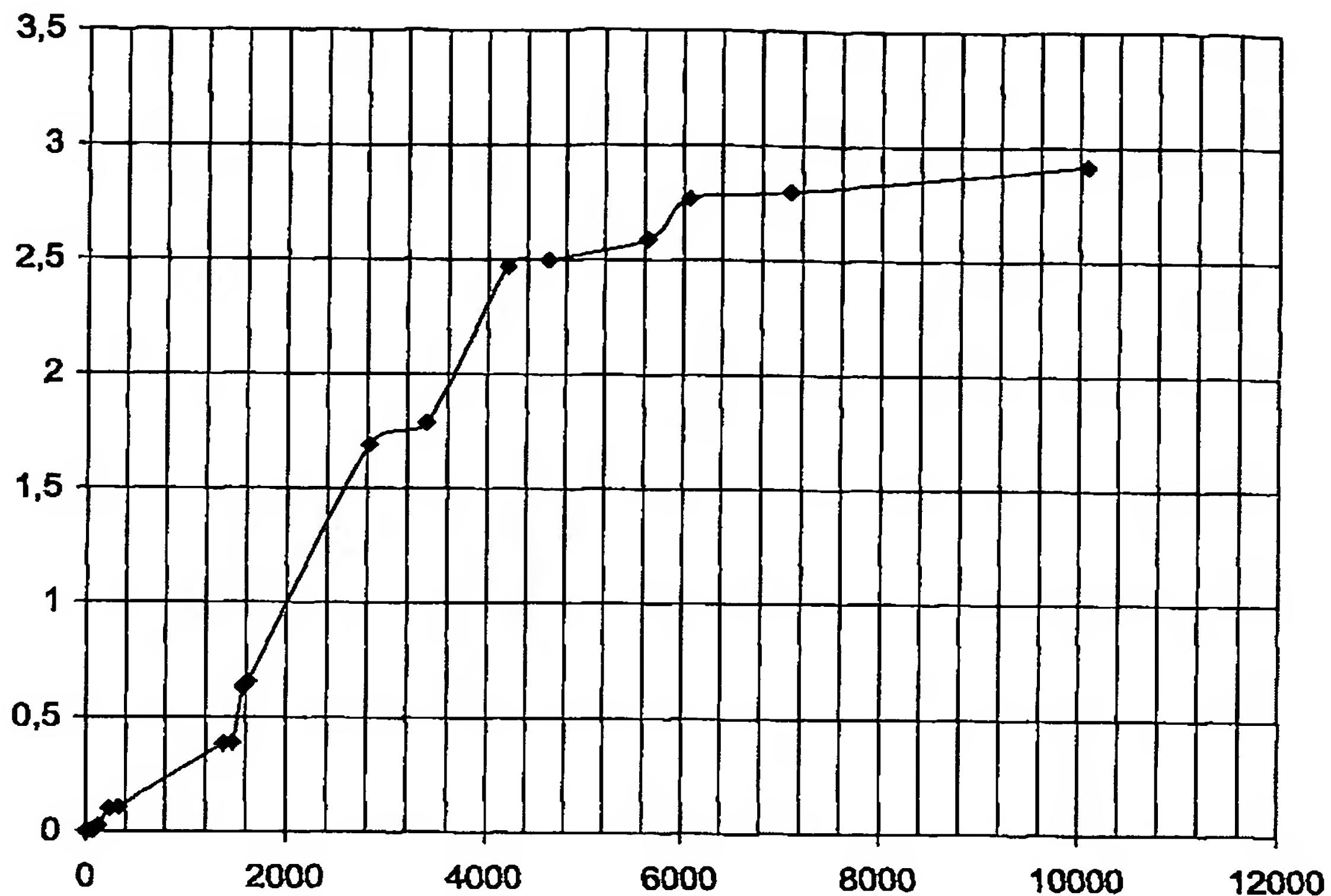


Fig. 6:

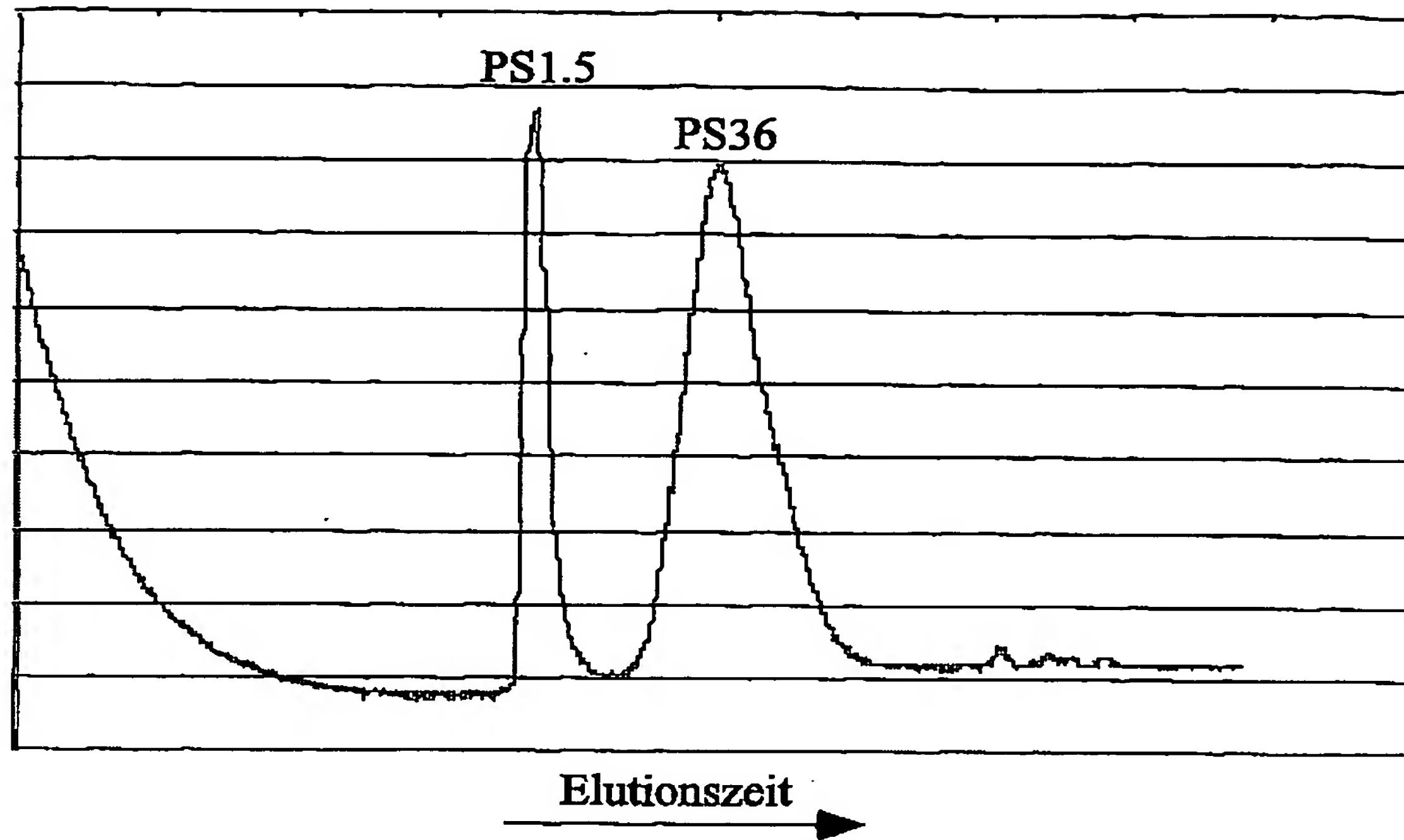


Fig. 7:

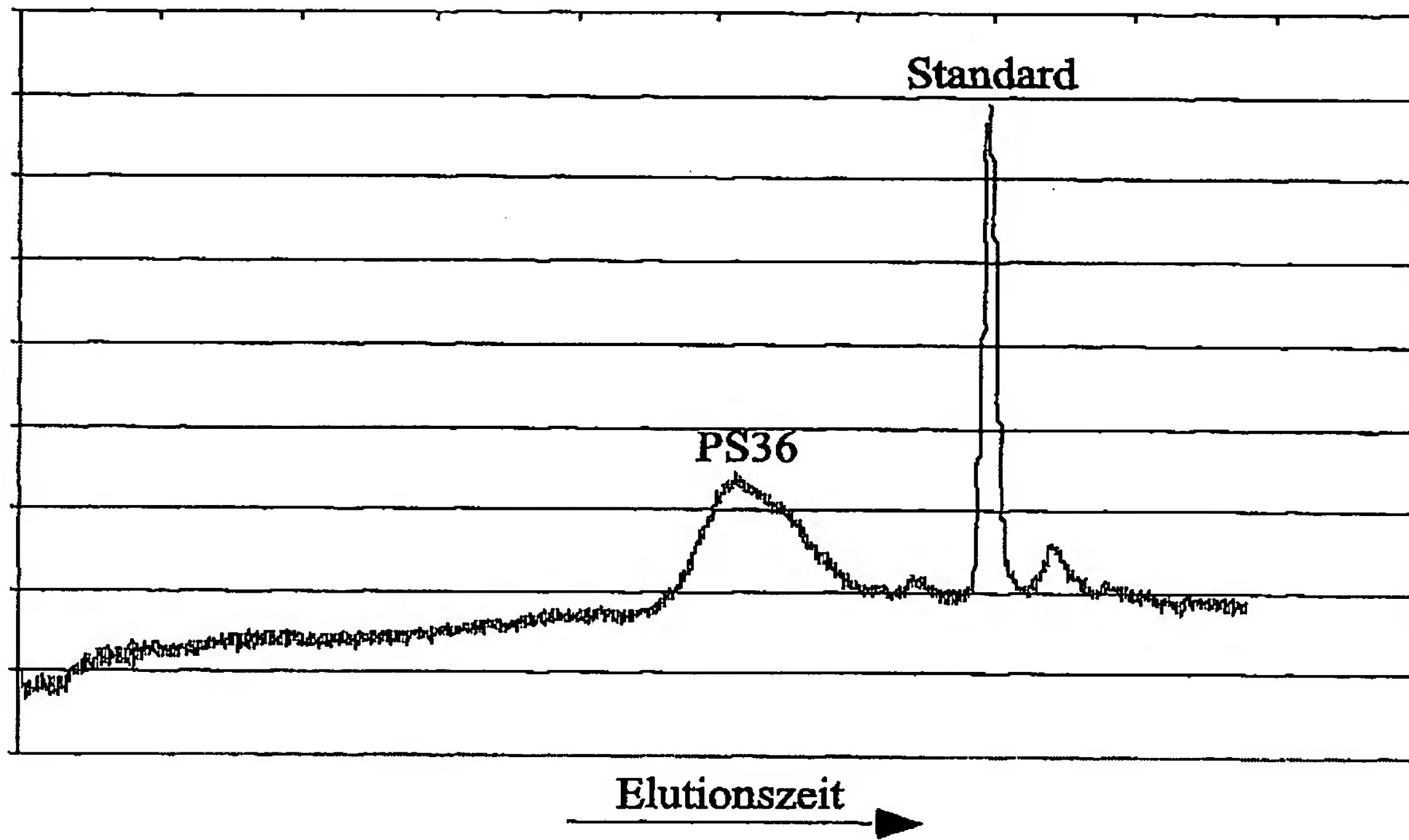


Fig. 8:

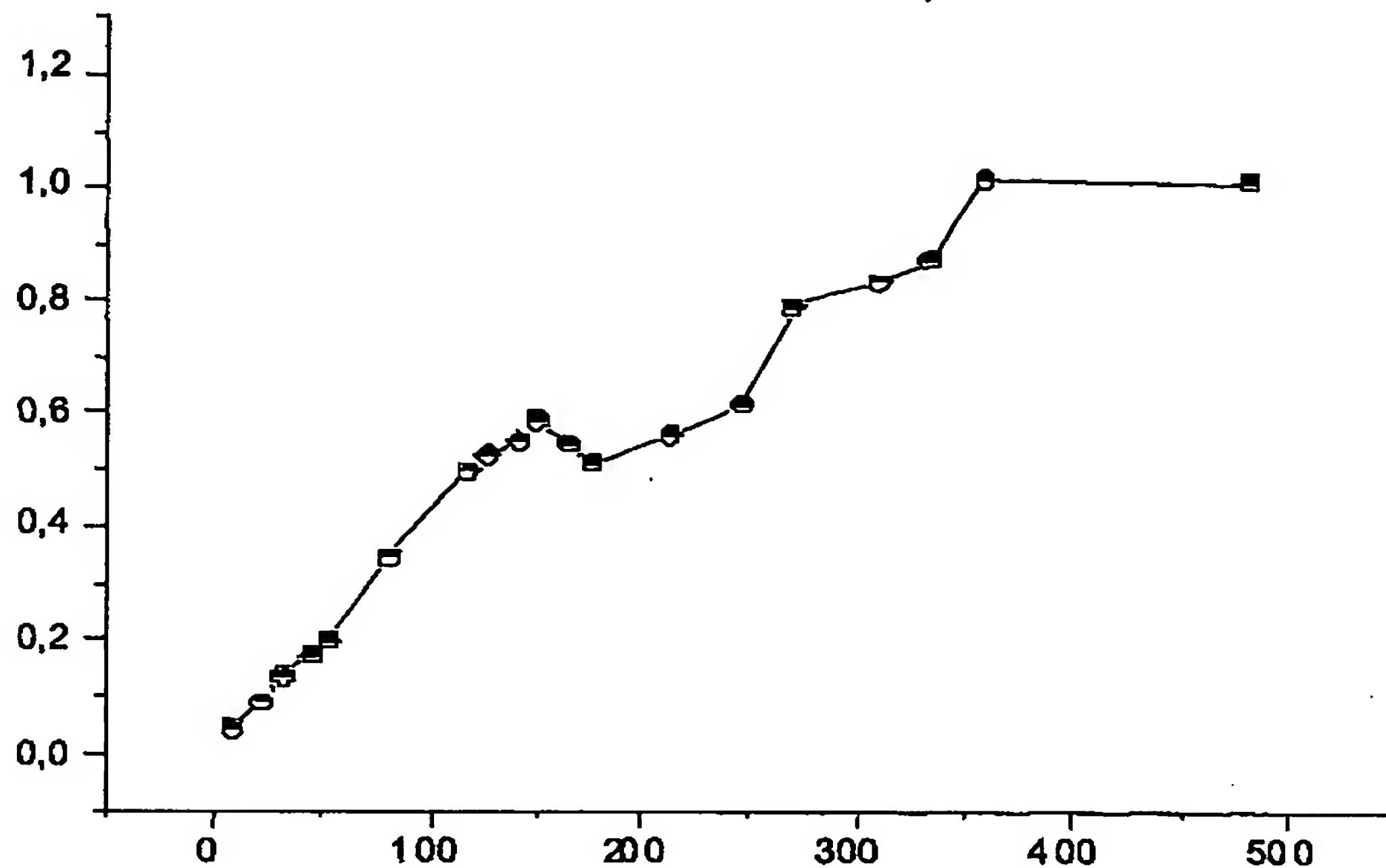


Fig. 9:

